

10 / 528984

PCI/JP03/12105

15.10.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

24 MAR 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 2 月 1 4 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 3 7 1 6 4
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 3 7 1 6 4]

出 願 人 旭化成株式会社
Applicant(s):

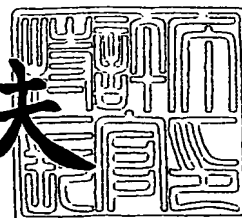


**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 0 月 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 1 7 3 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 X1030141

【提出日】 平成15年 2月14日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08G 63/00

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成株式会社内

 【氏名】 横山 雅子

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成株式会社内

 【氏名】 渡辺 春美

【特許出願人】

 【識別番号】 000000033

 【氏名又は名称】 旭化成株式会社

 【代表者】 山本 一元

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 011187

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高分子量脂肪族ポリエステルの製造法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 脂肪族ジカルボン酸を含み、ヒドロキシカルボン酸水溶液を主とする原料を重縮合することにより、ヒドロキシカルボン酸構造単位を 98 モル%以上含有する脂肪族ポリエステルを製造するに際して、原料に含まれる脂肪族ジカルボン酸由来のカルボキシル基量に対し、モル比で 1.1～10:0 倍量の水酸基量となる脂肪族ジオールおよび／または脂肪族トリオールを添加することを特徴とする脂肪族ポリエステルの製造法。

【請求項 2】 ヒドロキシカルボン酸水溶液が、少なくともグリコール酸を含む水溶液であることを特徴とする請求項 1 記載の脂肪族ポリエステルの製造法。

【請求項 3】 溶融重合後に固相重合することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の脂肪族ポリエステルの製造法。

【請求項 4】 溶融重合後の固相重合が窒素フロー固相重合であることを特徴とする請求項 3 記載の脂肪族ポリエステルの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ヒドロキシカルボン酸水溶液を主たる原料として重縮合することにより、少なくともヒドロキシカルボン酸構造単位を 98 モル%以上含有する高分子量脂肪族ポリエステルを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリ乳酸、ポリグリコール酸あるいはこれらの共重合体に代表されるヒドロキシカルボン酸から製造される脂肪族ポリエステルは、生分解性の高分子として注目され、例えば、縫合糸等の医用材料、医薬、農薬、肥料等の徐放性材料等多方面に利用されている。特にポリグリコール酸およびグリコール酸構造単位を主体

とするグリコール酸共重合体は、ガスバリアー性に優れるという特徴を有し、フィルム等包装材料用途に利用する提案が多数報告されている。

【0003】

これらのポリマーを製造する方法としては、従来、乳酸、グリコール酸等を一旦重縮合してプレポリマーとした後、解重合によりラクチド、グリコリド等を製造し、これらを用いて開環重合してポリラクチド、ポリグリコリド等が製造されていた。この方法によると、高分子量のポリマーが得られるものの、多数の工程を必要とし、また、ラクチド、グリコリド等を得るために多大の労力がかかり、経済的とはいえなかった。一方、乳酸、グリコール酸等を直接重縮合反応させる方法は、経済的であるが、その反面、高分子量化し難いという欠点がある。

【0004】

直接、重縮合の原料として用いられるヒドロキシカルボン酸水溶液は、例えば、乳酸水溶液は、一般にデンプンを発酵後精製することにより高純度の乳酸水溶液として得られ、通常、メタノール、エタノール、酢酸、ピルビン酸、フマル酸、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル等の不純物が含まれていることが知られている。グリコール酸水溶液は、工業的には、a) 酸触媒存在下、ホルムアルデヒドと一酸化炭素および水から製造する方法、b) クロロ酢酸をケン化する方法、により製造されているが、通常、ジグリコール酸、メトキシ酢酸、蟻酸等の不純物が含まれていることが知られている。

【0005】

これらの不純物の存在は、重縮合により高分子量のポリヒドロキシカルボン酸を得ようとする場合に大きな問題の一つとなる場合がある。

この問題を回避し得る方法として、ヒドロキシカルボン酸以外のモノマー成分を添加して共重合させる方法が提案されている。例えば、特許文献1には、グリコール酸および／または乳酸を重縮合する際、グリコールの添加により高分子量体を得る方法が開示されている。しかしながら、その分子量は十分に高くないばかりか、着色を伴った重合体しか得られず、この方法では高品質の高分子量体は得られない。特許文献2および3には、脂肪族オキシカルボン酸および脂肪族ジオールおよび脂肪族ジカルボン酸を共重合することにより高分子量体を得る方法

が開示されている。この方法によると、原料中に、比較的多量の脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸を等モル添加し、この原料が重合に用いられている。これらの先行文献には、本発明のように、ヒドロキシカルボン酸水溶液を主たる原料とし、ヒドロキシカルボン酸構造単位を 98 モル% 以上含有する脂肪族ポリエステルを製造する方法に関して、全く記載されていない。

【0006】

【特許文献 1】

特開平 1-156319 号公報

【特許文献 2】

特開平 8-3296 号公報

【特許文献 3】

特開平 10-81736 号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、ヒドロキシカルボン酸水溶液を主たる原料として重縮合することにより、着色を伴わないで、少なくともヒドロキシカルボン酸構造単位を 98 モル% 以上含有する脂肪族ポリエステルの高分子量を製造する方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決する手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、ヒドロキシカルボン酸水溶液を出発原料にした脂肪族ポリエステルの製造において、原料水溶液中に含まれる脂肪族ジカルボン酸に対して、等モルを越えた特定範囲量の脂肪族ジオールおよび／または脂肪族トリオールを添加し、重縮合により高分子量脂肪族ポリエステルが得られることを見出した。

【0009】

従来、ポリエステルの製造する重縮合技術においては、原料末端基量比（カルボキシル基量とヒドロキシル基量との比）を等価にすることにより、高分子量化させる方法が一般的である。しかしながら、ヒドロキシカルボン酸水溶液を主た

る原料として利用し、脂肪族ポリエステルを重合する本発明においては、意外にも、末端基量比を等価にすることなく、逆に特定の範囲にずらすことにより、より高い分子量を有する脂肪族ポリエステルを製造できることを見出したのである。更に、熔融重合の後、固相重合を行うことにより、その傾向は一層顕著となることが判明した。

【0010】

すなわち、本発明は、以下のとおりである。

(1) 脂肪族ジカルボン酸を含み、ヒドロキシカルボン酸水溶液を主とする原料を重縮合することにより、ヒドロキシカルボン酸構造単位を98モル%以上含有する脂肪族ポリエステルを製造するに際して、原料に含まれる脂肪族ジカルボン酸由来のカルボキシル基量に対し、モル比で1.1～10.0倍量の水酸基量となる脂肪族ジオールおよび／または脂肪族トリオールを添加することを特徴とする脂肪族ポリエステルの製造法。

(2) ヒドロキシカルボン酸水溶液が、少なくともグリコール酸を含む水溶液であることを特徴とする(1)に記載の脂肪族ポリエステルの製造法。

(3) 熔融重合後に固相重合することを特徴とする(1)または(2)記載の脂肪族ポリエステルの製造法。

(4) 熔融重合後の固相重合が窒素フロー固相重合であることを特徴とする(3)に記載の脂肪族ポリエステルの製造法。

【0011】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明において、ヒドロキシカルボン酸構造単位を98モル%以上含有する脂肪族ポリエステルとは、ヒドロキシカルボン酸と、脂肪族ジカルボン酸と、脂肪族ジオールおよび／または脂肪族トリオールを構造単位とし、ヒドロキシカルボン酸構造単位が98モル%以上含まれる脂肪族ポリエステルである。この脂肪族ポリエステルは、ヒドロキシカルボン酸水溶液を脱水濃縮後、重縮合反応によって得られる。

【0012】

本発明に使用されるヒドロキシカルボン酸は、1分子内に水酸基とカルボキシ

ル基とを有する脂肪族化合物である。ヒドロキシカルボン酸の例としては、グリコール酸、乳酸、2-ヒドロキシブタノイックアシッド、2-ヒドロキシペンタノイックアシッド、2-ヒドロキシヘキサノイックアシッド、2-ヒドロキシヘプタノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-メチルプロパノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-メチルブタノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-エチルブタノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-メチルペンタノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-エチルペンタノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-プロピルペンタノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-ブチルペンタノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-メチルヘキサノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-エチルヘキサノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-プロピルヘキサノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-ブチルヘキサノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-ペンチルヘキサノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-メチルヘプタノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-メチルヘプタノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-エチルヘプタノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-プロピルヘプタノイックアシッド、3-ヒドロキシプロパノイックアシッド、3-ヒドロキシブタノイックアシッド、3-ヒドロキシペンタノイックアシッド、3-ヒドロキシヘキサノイックアシッド、3-ヒドロキシヘプタノイックアシッド、3-ヒドロキシ-3-メチルブタノイックアシッド、3-ヒドロキシ-3-メチルペンタノイックアシッド、3-ヒドロキシ-3-エチルペンタノイックアシッド、3-ヒドロキシ-3-メチルヘキサノイックアシッド、3-ヒドロキシ-3-エチルヘキサノイックアシッド、3-ヒドロキシ-3-プロピルヘキサノイックアシッド、3-ヒドロキシ-3-メチルヘプタノイックアシッド、3-ヒドロキシ-3-エチルヘプタノイックアシッド、3-ヒドロキシ-3-プロピルヘプタノイックアシッド、3-ヒドロキシ-3-ブチルヘプタノイックアシッド、4-ヒドロキシブタノイックアシッド、4-ヒドロキシペンタノイックアシッド、4-ヒドロキシヘキサノイックアシッド、4-ヒドロキシヘプタノイックアシッド、4-ヒドロキシ-4-メチルペンタノイックアシッド、4-ヒドロキシ-4-メチルヘキサノイックアシッド、4-ヒドロキシ-4-エチルヘキサノイックアシッド、4-ヒドロキシ-4-メチルヘプタノイックアシッド、4

ーヒドロキシー4ーエチルヘプタノイックアシッド、4ーヒドロキシー4ープロピルヘプタノイックアシッド、5ーヒドロキシペンタノイックアシッド、5ーヒドロキシヘキサノイックアシッド、5ーヒドロキシヘプタノイックアシッド、5ーヒドロキシー5ーメチルヘキサノイックアシッド、5ーヒドロキシー5ーメチルヘプタノイックアシッド、5ーヒドロキシー5ーエチルヘプタノイックアシッド、6ーヒドロキシヘキサノイックアシッド、6ーヒドロキシヘプタノイックアシッド、6ーヒドロキシー6ーメチルヘプタノイックアシッド、7ーヒドロキシヘプタノイックアシッド、12ーヒドロキシーオクタデカノイックアシッド等が挙げられる。これらの中で、グリコール酸および乳酸が、より高分子量体が得られることから好ましく用いることができる。また、本発明において、ヒドロキシカルボン酸を2種以上併用して用いることができる。

【0013】

本発明に使用される脂肪族ジオールの例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3ープロパンジオール、1, 4ーブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6ーヘキサンジオール等が挙げられ、好ましくはジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1および6ーヘキサンジオール、より好ましくはネオペンチルグリコールである。

【0014】

本発明に使用される脂肪族トリオールの例としては、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン等が挙げられ、トリメチロールプロパンが好ましい。

脂肪族ジオールおよび／または脂肪族トリオールは、1種または2種以上併用して用いることもできる。

次に、原料として用いるヒドロキシカルボン酸水溶液について説明する。

【0015】

例えば、乳酸は、一般に、デンプンを発酵させた後、精製することにより高純度の乳酸水溶液として得られる。この方法によって得られる水溶液中には、通常、メタノール、エタノール、酢酸、ピルビン酸、フマル酸、乳酸メチル、乳酸エ

チルおよび乳酸ブチルが不純物として含まれる。また、グリコール酸は、工業的には、a) 酸触媒存在下、ホルムアルデヒド、一酸化炭素および水から製造する方法、b) クロロ酢酸をケン化する方法、により製造されているが、いずれの場合にも、ジグリコール酸、メトキシ酢酸、蟻酸等の不純物が多量に含まれる。

【0016】

原料のヒドロキシカルボン酸水溶液中に存在する脂肪族ジカルボン酸量については高速液体クロマトグラフィーにて定量分析することができる。その測定法は、後述する。

本発明にしたがって脂肪族ポリエステルを製造する際に、ヒドロキシカルボン酸水溶液中に存在するジカルボン酸のカルボキシル基量に対して、1.1～10.0倍量（モル比）の水酸基量となる脂肪族ジオールおよび／または脂肪族トリオールを添加する。脂肪族ジオールを添加する場合は、好ましくは2.0～10.0倍量、より好ましくは3.0～7.0倍量であり、脂肪族トリオールを添加する場合は、好ましくは1.1～2.0倍量、より好ましくは1.3～1.8倍量である。

【0017】

ヒドロキシカルボン酸水溶液中に存在するジカルボン酸のカルボキシル基量に対して、添加する脂肪族ジオールおよび／または脂肪族トリオールの水酸基量が1.1倍量未満および10.0倍量を越える場合は、いずれも高分子量脂肪族ポリエステルを得ることができない。さらに、1.1倍量未満の場合は、重縮合反応速度を上げる効果も得られない。

脂肪族ジオールおよび／または脂肪族トリオールの添加は、溶融重合終了までのいずれの時期に添加してもよい。重縮合反応開始前に添加した場合は、重縮合反応速度が上がる効果が大きくなり、着色などの副反応を抑えることができ、高分子量の脂肪族ポリエステルが得られるので好ましい。

【0018】

本発明の脂肪族ジオールおよび／または脂肪族トリオールの添加は、脂肪族ジオールおよび／または脂肪族トリオールを添加しない場合に比べて、カルボキシル末端基と水酸末端基との量比の影響を受けやすい重縮合反応後期の重合速度の

みならず、反応初期における重合速度をも高められる。この効果は、熔融重合および固相重合いずれの場合においても見られるが、特に、固相重合においては、添加の効果が顕著である。さらに、窒素フロー固相重合においては、より添加の効果が顕著である。つまり、本発明において、特定量の脂肪族ジオールおよび／または脂肪族トリオールを添加することによって、重合速度を高めて重合を進行させて高分子量化させることが可能になる。

【0019】

本発明において、重縮合反応時の触媒の使用は限定されるものではなく、触媒を用いなくてもよいが、重縮合反応速度を高める点から、重縮合触媒を使用するのが好ましい。

触媒としては、元素周期律表ⅠA、ⅡA、ⅢA、Ⅳ、ⅤA、Ⅵ、Ⅶ、Ⅷ、ⅧB、Ⅸ族の金属、金属塩、金属酸化物、金属水酸化物、金属アルコキサイド、金属スルホン酸塩等が挙げられる。例えば、チタン、ジルコニウム、ニオブ、タングステン、亜鉛、ゲルマニウム、錫、アンチモン等の金属、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、シリカ、アルミナ、酸化錫、酸化アンチモン等の金属酸化物、弗化錫、弗化アンチモン、塩化マグネシウム、塩化アルミニウム、塩化亜鉛、塩化第一錫、塩化第二錫、臭化第一錫、臭化第二錫、硫酸アルミニウム、硫酸亜鉛、硫酸錫、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、等の金属塩、炭酸亜鉛、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、水酸化アルミニウム、水酸化ジルコニウム、水酸化鉄、水酸化コバルト、水酸化ニッケル、水酸化銅、水酸化亜鉛等の金属水酸化物等、酢酸マグネシウム、酢酸アルミニウム、酢酸亜鉛、酢酸錫、オクタン酸錫、ステアリン酸錫、乳酸鉄、乳酸錫等の金属カルボン酸塩、マグネシウム、ランタノイド、チタン、ハフニウム、鉄、ゲルマニウム、錫、アンチモン等の金属のアルコキサイド、ジブチルスズオキサイド等の有機金属、メタンスルホン酸錫、トリフルオロメタンスルホン酸錫、p-tert-ブチルスルホン酸錫等の有機スルホン酸塩、アンバーライト、ダウエックス等のイオン交換樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。好ましくは、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、シリカ、アルミナ、酸化錫、酸

化アンチモン等の金属酸化物、およびマグネシウム、ランタノイド、チタン、ハフニウム、鉄、ゲルマニウム、錫、アンチモン等の金属のアルコキサイドであり、マグネシウム、ランタノイド、チタン、ハフニウム、鉄、ゲルマニウム、錫、アンチモン等の金属のアルコキサイドがより好ましい。これらの触媒を1種、または2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0020】

これらの触媒種は、例えば、原料モノマーまたは水溶液を含むモノマー溶液に直接添加したり、重縮合物を得た後に添加されるが、この他にも、必要に応じて、水および／またはヒドロキシカルボン酸存在下で加水分解した後に、原料モノマー中や、重縮合反応途中に添加して使用してもよい

触媒の使用量は、好ましくは、原料として用いたモノマー1 g当たり、金属原子として 1×10^{-10} モル以上 1×10^{-2} モル以下の範囲である。原料として用いたモノマー1 g当たりに使用する触媒量が、金属原子として 1×10^{-10} モル未満の場合には、重縮合速度を高める効果が十分に発揮されず、 1×10^{-2} モルを越える場合には、樹脂の着色等の副反応が増大する傾向がある。

【0021】

本発明における重縮合反応において、原料水溶液の脱水濃縮工程の後、溶融重合を行う。重合方法として、溶融重合単独でも本発明の高分子量を有する脂肪族ポリエステルを得ることは可能であるが、溶融重合に引き続き、固相重合を実施することにより、より効率的に高分子量化させることが可能である。

原料水溶液を脱水濃縮する工程では、脱水濃縮の条件は制限されるものではないが、例えば、窒素等の不活性ガス雰囲気下、不活性ガス流通下または減圧下において、温度として $100 \sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $100 \sim 130^\circ\text{C}$ の範囲、減圧度として $13.3 \sim 101.3 \text{ kPa}$ の範囲で、それぞれ多段階に変化させて実施することが好ましい。

【0022】

溶融重縮合工程では、例えば、窒素等の不活性ガス雰囲気下、不活性ガス流通下または減圧下において、反応温度としては、 $130 \sim 220^\circ\text{C}$ の範囲で多段階に変化させて重縮合を行うことが好ましく、より好ましくは $150 \sim 200^\circ\text{C}$ の

範囲である。重縮合温度が130℃未満の場合には、反応速度が遅くなり、また高分子量のポリマーが得られないことがある。逆に220℃を越える温度の場合には、ポリマーの着色および分解、または環状2量体等の副生物の留出が多くなる場合がある。

【0023】

本発明における溶融重縮合反応時の減圧度としては、通常、13.3Pa～6.7kPa、好ましくは6.7Pa～6.0kPa、より好ましくは0.4～5.3kPaの範囲で多段階に変化させるのが好ましい。6.7kPaを越える圧力の場合には、重縮合時に発生する水を効率よく除去できず、13.3Pa未満の場合には、収率が低下する場合がある。

本発明における溶融重縮合反応の時間としては、通常、2～20時間、好ましくは、4～15時間の範囲である。20時間を越えて実施する場合には、ポリマーの着色の問題が生じる場合がある。

【0024】

比較的高い蒸発比表面積が確保できる溶融重合反応装置を利用することにより、溶融重合単独でも高い分子量を有するヒドロキシカルボン酸重合体を製造することができる。例えば、二軸横型高粘度反応機、塔内にワイヤーや金網等の溶融ポリマー支持体をその構造として保有する高比表面積重合装置等を利用する。

溶融重縮合によって製造したポリマーをプレポリマーとして、引き続き固相重合を実施して、着色が少なく、更に高分子量のヒドロキシカルボン酸重合体を得ることができる。固相重合を実施することは、重縮合反応後期の重合速度に影響して重縮合反応速度を上げる効果があるだけでなく、さらに、理由は明らかではないものの、反応初期の重合速度にも影響を与えて重合速度が上がるために好ましい。

【0025】

プレポリマーとは、溶融重縮合により得られた生成物を意味するものであり、これを固相重合に供するまでに冷却固化させ、粒子状やペレット状に付形することができる。また、プレポリマーは結晶化させた後で、固相重合に供することが好ましい。この結晶化条件を適切に選択することにより、プレポリマー粒子同士

の、固相重合時の融着・凝集を防止できるのみならず、固相重合時の重合反応速度を高めることもできる。

【0026】

付形化の方法には制限はないが、例えば、熔融状態のプレポリマーを不活性ガスや水等の液体と接触させることにより塊状物にした後、粉碎して粒子状にする方法、熔融状態のプレポリマーを押出機に移しペレット化する方法等を利用できる。プレポリマーを粒子状またはペレット状に付形した場合の粒子径としては、結晶化工程や固相重合工程における取り扱い易さ、固相重合における重合速度を考慮して設定すればよく、何ら制限されるものではないが、例えば、平均粒径は0.1～10mmである。

【0027】

結晶化工程における結晶化の方法には制限は無く、公知の方法が利用できる。例えば、冷却固化したプレポリマーを気相中で加熱する方法、プレポリマーを溶解しない液体中で、結晶化温度にて加熱する方法等が用いられる。

プレポリマーを結晶化させる条件は制限されるものではないが、例えば、窒素等の不活性ガス雰囲気下、不活性ガス流通下または減圧下において、結晶化処理温度としてプレポリマーのガラス転移温度以上、融点未満の範囲、結晶化時間は10～360分の範囲が挙げられる。

【0028】

結晶化したプレポリマーは、引き続き固相重合によって高分子量化される。固相重合工程では、反応温度は、通常、結晶化プレポリマーのガラス転移温度以上、融解ピーク温度未満の範囲である。

固相重合は、窒素等の不活性ガス雰囲気下、または減圧下、更には加圧下で行うことができる。反応系内の減圧度および反応系内の圧力は、十分に高い重量分子量を有するヒドロキシカルボン酸重合体を得られる範囲であれば制限されない。

【0029】

固相重合で使用する不活性ガス、すなわち、反応系に流通させるガスの具体例としては、窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガス、キセノンガス、クリプトン

ガス等が挙げられる。流通させる不活性ガスに含まれる水分量はできるだけ低く、実質的に無水状態のガスであることが好ましい。含水量が多いと固相重合反応で生成した水が効率よく除去できないために重合速度が遅くなる。この場合、ガスをモレキュラーシーブ類やイオン交換樹脂類等を充填した層に通すことにより脱水して使用することができる。流通ガスの含水量を露点で示すと、ガスの露点が -20°C 以下であることが好ましく、より好ましくは -50°C 以下である。

本発明では、反応系に流通させる不活性ガス種として窒素ガスが好適であり、窒素を流通させる固相重合を窒素フロー固相重合という。窒素フロー固相重合におけるガス流量および反応時間は、以下の固相重合の説明に述べるとおりである。

【0030】

固相重合において、流通させる不活性ガスの流量は、プレポリマーの粒径や結晶性を考慮し、十分に重量平均分子量が高いポリグリコール酸共重合体を得ることのできる程度に、生成した水を除去することができれば制限されない。一般的に、流通させる不活性ガスの流量が多いほど、固相重合反応において生成した水を効率よく除去することができる。重量平均分子量が10万を越えるポリグリコール酸共重合体を製造する場合には、プレポリマー1g当たりの不活性ガスの流量は $0.02 \sim 200$ [ml/分] が好ましく、 $0.5 \sim 150$ [ml/分] がより好ましく、 $1.0 \sim 100$ [ml/分] が最も好ましい。プレポリマー1g当たりの不活性ガスの流量が 0.02 [ml/分] 未満では、固相重合反応において、生成した水を除去する効率が低下し、高い分子量を有するポリグリコール酸は得られない場合がある。

【0031】

本発明における固相重合反応の時間としては、通常、 $5 \sim 200$ 時間、好ましくは $10 \sim 120$ 時間の範囲である。 200 時間を越えて実施する場合には、ポリマーの着色や副反応に伴う収率の低下等の問題が生じる場合がある。

重縮合中の着色を抑えるために、着色防止剤を添加して重縮合反応を行ってもよい。着色防止剤は、そのまま、または適当な液体に溶解または混合して反応系に添加することができる。着色防止剤の添加時期の制限はなく、原料モノマー

の濃縮または縮合過程から、実質的に重縮合反応が完結するまでの間であれば、いずれの時期に反応系に添加してもよい。添加は一括でも分割でもよい。

【0032】

重縮合に使用される熱安定化剤としては、リン酸、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリフェニル、ポリリン酸モノエチルエステル、ポリリン酸ジエチルエステル、ピロリン酸、ピロリン酸トリエチル、ピロリン酸ヘキサメチルアミド、亜リン酸、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル、トリス（2-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、トリス（2, 4-ジtert-ブチルフェニル）ホスファイト、トリス（2, 5-ジtert-ブチルフェニル）ホスファイト、トリス（2-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ホスファイト、トリス（2-tert-ブチル-5-メチルフェニル）ホスファイト、トリス（2-tert-ブチル-4, 6-ジメチルフェニル）ホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス（モノおよびジノニルフェニル）ホスファイト等のリン酸系化合物等が好ましく用いられる。

【0033】

これらの熱安定化剤は、単独、または二種以上を組み合わせで使用することができる。熱安定化剤の添加率は、原料のモノマーに対して、好ましくは0.0005質量%以上10質量%以下、より好ましくは0.0005質量%以上6質量%以下の範囲である。熱安定化剤の添加率が10質量%を越えて添加しても着色を防止する効果が増加せず、添加率が0.0005質量%未満では着色を防止する効果が十分に現れない。これらの熱安定化剤の添加時期に制限はなく、原料水溶液に直接添加するか、重縮合反応の実施途中で添加するか、更には、重合反応終了後に添加することが可能である。

【0034】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

本発明に用いられる各測定法は下記のとおりである。

「ヒドロキシカルボン酸水溶液中に存在する脂肪族ジカルボン酸量」

ヒドロキシカルボン酸水溶液 7 g を秤量し、20 ml の 8 N-NaOH 水溶液にて室温で 48 時間加水分解した後、濃塩酸水溶液 12.5 ml で酸性条件とし、蒸留水で 50 ml にメスアップした水溶液をサンプル溶液とする。

【0035】

サンプル水溶液をさらに蒸留水で 3～10 倍に希釈し、0.75 質量%の磷酸水溶液を溶離液として、カラム温度 40℃、溶離液流量 1 ml/分の条件下でカラム（カラム構成は、昭和電工（株）製 R S p a k（登録商標）KC-811 を 2 本直列で接続したものからなる）を通し、UV デテクター（波長 210 nm）にて検出された、対応するジカルボン酸およびヒドロキシカルボン酸に相当するピークの吸光度を測定する。

【0036】

ヒドロキシカルボン酸水溶液中に存在するジカルボン酸およびヒドロキシカルボン酸の含有量は、別途作成した該当するジカルボン酸の検量線およびヒドロキシカルボン酸の検量線を用いて算出したモル量に希釈倍率を掛けることにより、前記の秤量したヒドロキシカルボン酸水溶液質量に対して、存在するジカルボン酸およびヒドロキシカルボン酸の含有モル量として求められる。その値から、ジカルボン酸のヒドロキシカルボン酸に対するモル比を算出し、ジカルボン酸量とする。

【0037】

東ソー社製ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）分析装置 8020 GPC システムを用い、以下の条件で求める。溶媒として 80 mM のトリフルオロ酢酸ナトリウムを溶解したヘキサフルオロイソプロパノール（HFIP）を利用する。40℃、1 ml/分で、カラム [カラム構成は、ガードカラムとして東ソー（株）社製 T s k g u a r d c o l u m n（登録商標）HHR-H を用い、東ソー（株）製 T s k g e l（登録商標）G5000HHR、および東ソー（株）製 T s k g e l（登録商標）G3000HHR の各 1 本ずつを直列に配置] を通し、PMMA 標準物質を用いた RI 検出による、溶出時間から求めた検量線を予め作成し、その溶出時間から重量平均分子量を算出する。評価用ポリマー試料溶液として、試料 20 mg を精秤した後、上記トリフルオロ酢酸ナトリウム含

有HFIP 3 gに溶解し、その後、0.2ミクロンのメンブランフィルターにて濾過したものを用いる。

【0038】

「グリコール酸共重合体を構成するモノマー単位の含有率」

(1) 高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 分析装置を用い、以下の条件により、ジグリコール酸単位の含有量を求める。

微粉碎した後に、80℃、 1×10^2 Paで6時間乾燥したプレポリマー 5 gを秤量し、室温で20 mlの8 N-NaOH水溶液 10 mlにて48時間加水分解し、濃塩酸水溶液 12.5 mlで酸性条件とした水溶液をサンプル溶液とする。

サンプル水溶液を、0.75質量%のリン酸水溶液を溶離液として、カラム温度 40℃、溶離液流量 1 ml/分の条件下でカラム (カラム構成は、昭和電工 (株) 製 RSpak (登録商標) KC-811を2本直列で接続したものからなる) を通し、UVディテクター (波長 210 nm) にて検出された、対応するジグリコール酸に相当するピークの吸光度を測定する。

ポリマー中に存在するジグリコール酸単位の含有率は、別途作成した該当するジグリコール酸の検量線を用いて、前述の乾燥して秤量した樹脂質量に対して、存在するジグリコール酸単位の含有量を乾燥樹脂 1 g中のジグリコール酸の含有モル量で算出する。

【0039】

(2) ジグリコール酸単位以外のモノマー単位の含有量比

80℃、 1×10^2 Paで6時間乾燥したポリマー 30 mgを、1 mlの割合で重水素化ヘキサフルオロイソプロパノール溶媒に溶解する。この重水素化ヘキサフルオロイソプロパノール溶液に、基準物質としてテトラメチルシランを極く少量添加したものを測定試料とする。この測定試料を用いて、400 MHz (日本電子社製 α -400) の ^1H -NMRの測定を積算回数 500回にて行い、得られた結果を解析してモノマー単位の構成量をモル比で算出する。

次いで、上記 (1) および (2) で得られた、ポリマー 1 g中に含有されるジグリコール酸の含有モル量、およびポリマーを構成するジグリコール酸以外のモ

ノマー単位について、構成モル比の計算の結果、更に、各モノマーユニット単位の式量を用いて、計算により、上記乾燥した樹脂 1 g を構成する各モノマー単位の含有率をモル%で算出する。

【0040】

ここで、各モノマーユニット単位の式量とは、各モノマーの式量から水の式量 18 を引いた値のことをさす。具体的に、例えばジグリコール酸を例示すれば、ジグリコール酸の組成式は $C_4H_6O_5$ 、式量は 134 であり、ジグリコール酸単位の式量は 116 である。

以下の説明において、重縮合反応速度を、1 時間あたりの重量平均分子量の増加量で評価することとし、熔融重合については反応開始後 1 時間、固相重合については反応開始後 5 時間における重量平均分子量の増加量から算出する。

【0041】

【実施例 1】

攪拌装置および窒素導入管を備えた 100 cc 反応容器に、高純度グリコール酸（65 質量%水溶液；Du Pont 社製グリピュア 70）および L-乳酸（90% 水溶液；和光純薬製）をそれぞれ 70 g と 15 g と、グリコール酸および乳酸の合計量 1 g 当たり、0.003 mmol のゲルマニウムテトライソプロポキシドとを仕込んだ。原料中のジカルボン酸量を分析したところ、モノマー単位 1 mol あたりのジグリコール酸が 0.07 mmol であったので、ネオペンチルグリコールを 27.3 mg（モノマー単位 1 mol あたり 0.35 mmol）を添加した。

【0042】

窒素置換を行った後、窒素気流下、常圧、攪拌下にて 130℃まで昇温し、原料水溶液の濃縮を行った。

その後、常圧のまま、温度を 150℃に上げ、60 分間保持し、濃縮を完結させた。更に、減圧を開始し、27 kPa にて 20 分、更に 6.7 kPa にて 20 分、更に 0.4 kPa にて 20 分保持して反応を継続したのち、温度を 200℃に昇温させ、熔融状態で 4 時間重縮合反応を継続させた後、冷却固化させ、取り出した。

【0043】

加熱された面ヒーターおよびその内部に内径65mm、有効長さ120mmのガラスチューブを有する横型回転式ガラスチューブオープン型反応器（柴田化学（株）製GTO-350RG）に、冷却固化させて取り出したグリコール酸共重合体を15g投入し、再溶融させ、回転数5rpmにて、重合時の圧力が30Pa、重合温度が200℃の条件にて更に4時間溶融重合を継続させた。重合終了後、生成物を冷却固化させて取り出した。

【0044】

上記の溶融重合で得られたプレポリマー0.5gを、予め130℃にて5時間結晶化させた後、ガラスウールを充填したガラスU字管内に仕込んだ。更に上部にもガラスウールを充填した後、固相重合温度170℃にて、窒素ガス流量として0.2NL/分にて20時間固相重合を実施した。結果を表1に示す。

【0045】

【比較例1】

実施例1において、添加するネオペンチルグリコールの量を5.6mg（モノマー単位1molあたり0.07mmol）変えて実施した以外は実施例1と同様に重合した。結果を表5に示す。

【0046】

【比較例2】

脂肪族ジオールとして、ネオペンチルグリコールを添加しない以外は実施例1と同様に重合した。結果を表5に示す。

【0047】

【実施例2】

実施例1において、添加する脂肪族ジオールをジエチレングリコール27.9mg（モノマー単位1molあたり0.35mmol）に変えて実施した以外は実施例1と同様に重合した。結果を表1に示す。

【0048】

【実施例3】

実施例1において、ガラスチューブ型反応器での溶融重合を10時間継続した

ことと、固相重合を実施しなかったこと以外は実施例 1 と同様に重合した。結果を表 1 に示す。

【0049】

【比較例 3】

脂肪族ジオールとして、ネオペンチルグリコールを添加しない以外は実施例 3 と同様に重合した。結果を表 5 に示す。

【0050】

【実施例 4】

実施例 1 において、固相重合の窒素ガスを流通させないで、40 Pa の減圧で固相重合を行ったこと以外は実施例 1 と同様に重合した。結果を表 1 に示す。

【0051】

【実施例 5】

ネオペンチルグリコールの添加量を 38.3 mg (モノマー単位 1 mol あたり 0.49 mmol) とした以外は、実施例 1 と同様の原料仕込みを行った。

窒素置換を行った後、窒素気流下、常圧・攪拌下にて 130℃まで昇温し、原料水溶液の濃縮を行った。

その後、常圧のまま、温度を 180℃に上げ、40 分間保持し、濃縮を完結させた。更に、減圧を開始し、27 kPa にて 15 分、更に 6.7 kPa にて 15 分、更に 0.4 kPa にて 15 分保持し、反応を継続したのち、温度を 200℃に昇温させ、熔融状態で 4 時間重縮合反応を継続させた後、冷却固化させた後、取り出した。

【0052】

ガラスチューブオープン型反応器 (柴田化学 (株) 製 GTO-350RG) を用いた熔融重合および窒素フロー固相重合は実施例 1 と同様に行った。結果を表 2 に示す。

【0053】

【実施例 6】

ネオペンチルグリコールの添加量を 15.6 mg (モノマー単位 1 mol あたり 0.2 mmol) とした以外は、実施例 1 と同様の原料仕込みを行った。

窒素置換を行った後、窒素気流下、常圧・攪拌下にて130℃まで昇温し、原料水溶液の濃縮を行った。

その後、濃縮を完結させ、減圧を開始した。27kPaにて1時間、更に6.7kPaにて1時間、更に0.4kPaにて1時間保持し、反応を継続した後、温度を200℃に昇温させ、熔融状態で4時間重縮合反応を継続させた。次いで、冷却固化させた後、取り出した。

【0054】

ガラスチューブオープン型反応器（柴田化学（株）製GTO-350RG）を用いた熔融重合および窒素フロー固相重合は実施例1と同様に行った。結果を表2に示す。

【0055】

【実施例7】

攪拌装置および窒素導入管を備えた100cc反応容器に、L-乳酸（90%水溶液；和光純薬製）を100gと、乳酸1g当たり、0.003mmolのゲルマニウムテトライソプロポキシドとを仕込んだ。原料中のジカルボン酸量を分析したところ、モノマー単位1molあたりのフマル酸が0.03mmolであったので、ネオペンチルグリコールを17.7mg（モノマー単位1molあたり0.17mmol）を添加した。

窒素置換を行った後、窒素気流下、常圧、攪拌下にて130℃まで昇温し、原料水溶液の濃縮を行った。

【0056】

その後、60分間保持し、濃縮を完結させた。更に、減圧を開始し、27kPaにて20分、更に6.7kPaにて20分、更に0.4kPaにて20分保持し、反応を継続した。次いで、温度を180℃に昇温させ、熔融状態で4時間重縮合反応を継続させた後、冷却固化させて取り出した。

得られたプレポリマー0.5gを予め100℃にて5時間結晶化させたのち、ガラスウールを充填したガラスU字管内に仕込んだ。更に上部にもガラスウールを充填した後、固相重合温度140℃にて、窒素ガス流量として0.2NL/分にて20時間固相重合を実施した。結果を表2に示す。

【0057】

【実施例 8】

攪拌装置および窒素導入管を備えた 100 cc 反応容器に、高純度グリコール酸（65 質量%水溶液；Du Pont 社製グリピュア 70）を 117 g と、グリコール酸 1 g 当たり、0.003 mmol のゲルマニウムテトライソプロポキシドとを仕込んだ。原料中のジカルボン酸量を分析したところ、モノマー単位 1 mol あたりのジグリコール酸は 0.12 mmol であった。ネオペンチルグリコールを 68.7 mg（モノマー単位 1 mol あたり 0.66 mmol）を添加した。

【0058】

窒素置換を行った後、窒素気流下、常圧、攪拌下にて 130℃まで昇温し、原料水溶液の濃縮を行った。

その後、常圧のまま、温度を 150℃に上げ、60 分間保持し、濃縮を完結させた。更に、減圧を開始し、27 kPa にて 20 分、更に 6.7 kPa にて 20 分、更に 0.4 kPa にて 20 分保持し、反応を継続した。次いで、温度を 200℃に昇温させ、熔融状態で 4 時間重縮合反応を継続させ、冷却固化させた後、取り出した。

【0059】

加熱された面ヒーターとその内部に内径 6.5 mm、有効長さ 120 mm のガラスチューブを有する横型回転式ガラスチューブオープン型反応器（柴田化学（株）製 GTO-350RG）に得られたグリコール酸共重合体を 15 g 投入し、再熔融させた。回転数 5 rpm にて、重合時の圧力が 30 Pa、重合温度 200℃の条件にて、生成物が固化してくるまで重合を継続し、完全に固化した後、取り出した。

得られたプレポリマー 0.5 g を予め 200℃にて 5 時間結晶化させたのち、ガラスウールを充填したガラス U 字管内に仕込んだ。更に上部にもガラスウールを充填した後、固相重合温度 220℃にて、窒素ガス流量として 0.2 NL/分にて 20 時間固相重合を実施した。結果を表 2 に示す。

【0060】

【比較例 4】

触媒として三酸化アンチモンをグリコール酸量 1 g 当たり、0.013 mmol とし、ネオペンチルグリコールをエチレングリコール 0.620 g (モノマー単位 1 mol あたり 10 mmol) とした以外は、実施例 8 と同様に重合した。結果を表 5 に示す。

【0061】

【実施例 9】

攪拌装置および窒素導入管を備えた 100 cc 反応容器に、高純度グリコール酸 (65 質量%水溶液; Du Pont 社製グリピュア 70) および L-乳酸 (90% 水溶液; 和光純薬製) をそれぞれ 70 g と 15 g と、グリコール酸および乳酸の合計量 1 g 当たり、0.003 mmol のゲルマニウムテトライソプロポキシドとを仕込んだ。原料中のジカルボン酸量を分析したところ、モノマー単位 1 mol あたりのジグリコール酸が 0.07 mmol であったので、トリメチロールプロパンを 8.1 mg (モノマー単位 1 mol あたり 0.08 mmol) を添加した。

【0062】

窒素置換を行った後、窒素気流下、常圧、攪拌下にて 130℃まで昇温し、原料水溶液の濃縮を行った。

その後、常圧のまま、温度を 150℃に上げ、60分間保持し、濃縮を完結させた。更に、減圧を開始し、27 kPa にて 20分、更に 6.7 kPa にて 20分、更に 0.4 kPa にて 20分保持し、反応を継続した。次いで、温度を 200℃に昇温させ、熔融状態で 4時間重縮合反応を継続させ、冷却固化させた後、取り出した。

【0063】

加熱された面ヒーターおよびその内部に内径 65 mm、有効長さ 120 mm のガラスチューブを有する横型回転式ガラスチューブオープン型反応器 (柴田化学 (株) 製 GTO-350RG) に、得られたグリコール酸共重合体を 15 g 投入し、再熔融させた。回転数 5 rpm にて、重合時の圧力が 30 Pa、重合温度が 200℃の条件にて更に 4時間重合を継続させた。重合後、生成物を冷却固化させ、取り出した。

得られたプレポリマー 0.5 g を予め 130℃ にて 5 時間結晶化させたのち、ガラスウールを充填したガラス U 字管内に仕込んだ。更に上部にもガラスウールを充填した後、固相重合温度 170℃ にて、窒素ガス流量として 0.2 NL/分にて 20 時間固相重合を実施した。結果を表 3 に示す。

【0064】

【実施例 10】

攪拌装置および窒素導入管を備えた 100 cc 反応容器に、高純度グリコール酸（65 質量%水溶液；Du Pont 社製グリピュア 70）および L-乳酸（90% 水溶液；和光純薬製）をそれぞれ 46.8 g と 40 g と、グリコール酸および乳酸の合計量 1 g 当たり、0.003 mmol のゲルマニウムテトライソプロポキシドとを仕込んだ。原料中のジカルボン酸量を分析したところ、モノマー単位 1 mol あたりのジグリコール酸が 0.05 mmol、フマル酸が 0.01 mmol であったので、ネオペンチルグリコールを 25.0 mg（モノマー単位 1 mol あたり 0.3 mmol）を添加した。

【0065】

窒素置換を行った後、窒素気流下、常圧、攪拌下にて 130℃ まで昇温し、原料水溶液の濃縮を行った。

その後、常圧のまま、温度を 150℃ に上げ、60 分間保持し、濃縮を完結させた。更に、減圧を開始し、27 kPa にて 20 分、更に 6.7 kPa にて 20 分、更に 0.4 kPa にて 20 分保持し、反応を継続した。次いで、温度を 200℃ に昇温させ、4 時間重縮合反応を継続させた後、熔融状態のプレポリマーを冷却固化させた後、取り出した。

【0066】

加熱された面ヒーターおよびその内部に内径 65 mm、有効長さ 120 mm のガラスチューブを有する横型回転式ガラスチューブオープン型反応器（柴田化学（株）製 GTO-350RG）に、得られたグリコール酸/乳酸共重合体を 15 g 投入し、再熔融させた。回転数 5 rpm にて、重合時の圧力が 30 Pa、重合温度が 200℃ の条件にて更に 10 時間熔融重合を継続させた。重合後、生成物を冷却固化させ、取り出した。結果を表 3 に示す。

【0067】

【実施例11】

攪拌装置、および窒素導入管を備えた100cc反応容器に、ジカルボン酸としてジグリコール酸をモノマー単位あたり2.71mmol含むグリコール酸水溶液（69質量%水溶液）およびL-乳酸（90%水溶液；和光純薬製）をそれぞれ65gと15gと、グリコール酸および乳酸の合計量1g当たり、0.003mmolのゲルマニウムテトライソプロポキシドとを仕込んだ。原料中のジカルボン酸量を分析したところ、モノマー単位1molあたりのジグリコール酸は1.6mmolであったので、ネオペンチルグリコールを0.541g（モノマー単位1molあたり8.8mmol）を添加した。

【0068】

窒素置換を行った後、窒素気流下、常圧、攪拌下にて130℃まで昇温し、原料水溶液の濃縮を行った。

その後、常圧のまま、温度を150℃に上げ、60分間保持し、濃縮を完結させた。更に、減圧を開始し、27kPaにて20分、更に6.7kPaにて20分、更に0.4kPaにて20分保持し、反応を継続した。次いで、温度を200℃に昇温させ、4時間重縮合反応を継続させ、熔融状態のプレポリマーを冷却固化させた後、取り出した。

【0069】

加熱された面ヒーターおよびその内部に内径65mm、有効長さ120mmのガラスチューブを有する横型回転式ガラスチューブオープン型反応器（柴田化学（株）製GTO-350RG）に、得られたグリコール酸共重合体を15g投入し、再溶融させた。回転数5rpmにて、重合時の圧力が30Pa、重合温度が200℃の条件にて更に4時間重合を継続させた。重合後、生成物を冷却固化させ、取り出した。

得られたプレポリマー0.5gを予め130℃にて5時間結晶化させたのち、ガラスウールを充填したガラスU字管内に仕込んだ。更に上部にもガラスウールを充填した後、固相重合温度170℃にて、窒素ガス流量として0.2NL/分にて20時間固相重合を実施した。結果を表3に示す。

【0070】

【実施例 12】

攪拌装置および窒素導入管を備えた 100 cc 反応容器に、高純度グリコール酸（65 質量%水溶液；Du Pont 社製グリピュア 70）および L-乳酸（90% 水溶液；和光純薬製）をそれぞれ 70 g と 15 g と、グリコール酸および乳酸の合計量 1 g 当たり、0.003 mmol のゲルマニウムテトライソプロポキシドとを仕込んだ。原料中のジカルボン酸量を分析したところ、モノマー単位 1 mol あたりのジグリコール酸は 0.07 mmol となったので、ネオペンチルグリコールを 23.4 mg（モノマー単位 1 mol あたり 0.30 mmol）とトリメチロールプロパンを 8.05 mg（モノマー単位 1 mol あたり 0.08 mmol）を添加した。

【0071】

窒素置換を行った後、窒素気流下、常圧、攪拌下にて 130℃まで昇温し、原料水溶液の濃縮を行った。

その後、常圧のまま、温度を 150℃に上げ、60 分間保持し、濃縮を完結させた。更に、減圧を開始し、27 kPa にて 20 分、更に 6.7 kPa にて 20 分、更に 0.4 kPa にて 20 分保持し、反応を継続した。次いで、温度を 200℃に昇温させ、熔融状態で 4 時間重縮合反応を継続させ、冷却固化させた後、取り出した。

【0072】

加熱された面ヒーターおよびその内部に内径 6.5 mm、有効長さ 120 mm のガラスチューブを有する横型回転式ガラスチューブオープン型反応器（柴田化学（株）製 GTO-350RG）に、得られたグリコール酸共重合体を 15 g 投入し、再熔融させた。回転数 5 rpm にて、重合時の圧力が 30 Pa、重合温度が 200℃の条件にて更に 4 時間重合を継続させた。重合後、生成物を冷却固化させ、取り出した。

【0073】

得られたプレポリマー 0.5 g を予め 130℃にて 5 時間結晶化させたのち、ガラスウールを充填したガラス U 管内に仕込んだ。更に上部にもガラスウールを

充填した後、固相重合温度 170℃にて、窒素ガス流量として 0.2NL/分にて 20 時間固相重合を実施した。結果を表 3 に示す。

【0074】

【実施例 13】

実施例 12 において、ガラスチューブ型反応器での熔融重合を 10 時間継続したことと、固相重合を実施しなかったこと以外は実施例 12 と同様に重合した。結果を表 4 に示す。

【0075】

【表 1】

原料		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
		GA/LA=80/20 0.6mol/0.15mol	←	←	←
ポリマー	ヒドロキシカルボン酸溶液中 のジカルボン酸	ジグリコ-ル酸 0.07mmol/mol	←	←	←
	添加ジオール またはノおよびトリオール	ネペンチルグリコ-ル 0.35mmol/mol	ジエチングリコ-ル 0.35mmol/mol	ネペンチルグリコ-ル 0.35mmol/mol	ネペンチルグリコ-ル 0.35mmol/mol
	ヒドロキシカルボン酸構造単位	99.9mol%	99.9mol%	99.9mol%	99.9mol%
	脱水濃縮後の 重量平均分子量	18,000	17,000	18,000	18,000
	熔融重合の重縮合反応速度 (重量平均分子量の増加量/h r)	15,000	14,000	15,000	15,000
	固相重合の重縮合反応速度 (重量平均分子量の増加量/h r)	18,000	18,000	—	15,000
	得られたポリマーの 重量平均分子量	281,000	285,000	130,000	223,000
	外観	白色	白色	冷却時に一部白 色化した、無 色透明	白色

【0076】

【表2】

		実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
原料	ヒドロキシカルボン酸	GA/LA=80/20 0.6mol/0.15mol	←	LA 1mol	GA 1mol
	ヒドロキシカルボン酸水溶液中 のジカルボン酸	ジグ*リコール酸 0.07mmol/mol	←	フマル酸 0.03mmol/mol	ジグ*リコール酸 0.12mmol/mol
	添加ジオール または/およびトリオール	ネパ*ンチグ*リコール 0.56mmol/mol	ネパ*ンチグ*リコール 0.20mmol/mol	ネパ*ンチグ*リコール 0.17mmol/mol	ネパ*ンチグ*リコール 0.66mmol/mol
	ヒドロキシカルボン酸構造単位	99.9mol%	99.9mol%	99.95mol%	99.9mol%
ポリマー	脱水濃縮後の 重量平均分子量	19,000	10,000	28,000	8,000
	熔融重合の重縮合反応速度 (重量平均分子量の増加量/h r)	16,000	14,000	—	9,000
	固相重合の重縮合反応速度 (重量平均分子量の増加量/h r)	15,000	15,000	15,000	4,500
	得られたポリマーの 重量平均分子量	230,000	226,000	238,000	98,000
	外観	白色	白色	白色	乳白色

【0077】

【表 3】

原料	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
	GA/LA=80/20 0.6mol/0.15mol	GA/LA=50/50 0.4mol/0.4mol	GA/LA=79.7/20.3 0.59mol/0.15mol	GA/LA=80/20 0.6mol/0.15mol
	ジゲリコ-ル酸 0.07mmol/mol	ジゲリコ-ル酸 0.05mmol/mol フマル酸 0.01mmol/mol	ジゲリコ-ル酸 1.6mmol/mol	ジゲリコ-ル酸 0.07mmol/mol
	添加ジオール または/およびトリオール トリメチロ-ルプロパン 0.08mmol/mol	ネオペンチルグリコ-ル 0.3mmol/mol	ネオペンチルグリコ-ル 8.8mmol/mol	ネオペンチルグリコ-ル 0.3mmol/mol トリメチロ-ルプロパン 0.08mmol/mol
ポリマー	ヒドロキシカルボン酸構造単位	99.9mol%	98.1mol%	99.9mol%
	脱水濃縮後の 重量平均分子量	16,000	16,000	16,000
	熔融重合の重縮合反応速度 (重量平均分子量の増加量/hr)	16,000	14,000	15,000
	固相重合の重縮合反応速度 (重量平均分子量の増加量/hr)	25,000	10,000	25,000
	得られたポリマーの 重量平均分子量	368,000	199,000	334,000
	外観	白色	白色	白色

【0078】

【表 4】

実施例 13	
原料	ヒドロキシカルボン酸 GA/LA=80/20 0.6mol/0.15mol ヒドロキシカルボン酸水溶液中の ジカルボン酸 ジケリコ-ル酸 0.07mmol/mol 添加ジオール ネペンチゲリコ-ル 0.3mmol/mol または／およびトリオール トリメチロ-プロパン 0.08mmol/mol
ポリマー	ヒドロキシカルボン酸構造単位 99.9mol%
	脱水濃縮後の 重量平均分子量 16,000
	熔融重合の重縮合反応速度 (重量平均分子量の増加量/hr) 15,000
	固相重合の重縮合反応速度 (重量平均分子量の増加量/hr) -
	得られたポリマーの 重量平均分子量 153,000
	外観 白色

【0079】

【表 5】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
原料	ヒドロキシカルボン酸	GA/LA=80/20 0.6mol/0.15mol	←	←	GA 1mol
	ヒドロキシカルボン酸水溶液中 の ジカルボン酸	ジグリコール酸 0.07mmol/mol	←	←	ジグリコール酸 0.12mmol/mol
	添加ジオール または／およびトリオール	ネペンチグリコール 0.07mmol/mol	無し	無し	エチレングリコール 10mmol/mol
ポリマー	ヒドロキシカルボン酸構造単位	99.9mol%	100mol%	100mol%	98.9mol%
	脱水濃縮後の 重量平均分子量	15,000	15,000	15,000	4,000
	熔融重合の重縮合反応速度 (重量平均分子量の増加量/h r)	10,000	9,000	9,000	2,000
	固相重合の重縮合反応速度 (重量平均分子量の増加量/h r)	6,000	6,000	—	3,000
	得られたポリマーの 重量平均分子量	115,000	110,000	95,000	18,000
外観		白色	白色	冷却時に一部白 色化した、無 色透明	褐色

【0080】

【発明の効果】

本発明によれば、ヒドロキシカルボン酸水溶液を原料とした重縮合において、重縮合反応速度を上げることができ、着色を伴わないで高分子量脂肪族ポリエステルを製造できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ヒドロキシカルボン酸水溶液を主たる原料として重縮合することにより、着色を伴わないで、少なくともヒドロキシカルボン酸構造単位を 98 モル% 以上含有する脂肪族ポリエステルの高分子量体を製造する方法を提供すること。

【解決手段】 脂肪族ジカルボン酸を含み、ヒドロキシカルボン酸水溶液を主とする原料を重縮合することにより、ヒドロキシカルボン酸構造単位を 98 モル% 以上含有する脂肪族ポリエステルを製造するに際して、原料に含まれる脂肪族ジカルボン酸由来のカルボキシル基量に対し、モル比で 1.1～10.0 倍量の水酸基量となる脂肪族ジオールおよび／または脂肪族トリオールを添加することを特徴とする脂肪族ポリエステルの製造法。

【選択図】 選択図なし。

特願 2 0 0 3 - 0 3 7 1 6 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 0 3 3]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 1 月 4 日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号

氏 名

旭化成株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.